



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

1 DEC 2003 REMISE DES LIEUX DATE LIEU 75 INPI PARIS 34 SP 0314074 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 01 DEC. 2003		2 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ANDRIEU Isabelle Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03158 / IA			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) NOUVEL AGENT PROMOTEUR D'ADHERENCE SUR UNE SURFACE D'ISOLANT THERMIQUE ET EN PARTICULIER SUR UNE SURFACE DE POLYSTYRENE, ET SON UTILISATION DANS LE DOMAINE DE LA CONSTRUCTION ET PLUS PARTICULIEREMENT DANS LES SYSTEMES D'ISOLATION THERMIQUE EXTERIEURE.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6 .	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

BEST AVAILABLE COPY

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES DÉPÔTS DATE 1 DEC 2003 LIEU 75 INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT 0314074 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 03158 - IA	
6 MANDATAIRE			
Nom		ANDRIEU	
Prénom		Isabelle	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11065	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 24	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

BEST AVAILABLE COPY

Nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier sur une surface de polystyrène, et son utilisation dans le domaine de la construction et plus particulièrement dans les systèmes d'isolation thermique extérieure

5

La présente invention concerne un nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier sur une surface de polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température. L'invention a également son utilisation dans une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau ou dans une composition de liant minéral pour des applications dans le domaine de la construction et plus particulièrement dans les systèmes d'isolation thermique extérieure.

10 D'une façon générale dans la construction de nouveaux bâtiments on incorpore de façon croissante, en particulier en Europe, des matériaux à base de polystyrène. Par exemple, des éléments de revêtement en isolant comme du polystyrène tel que du polystyrène extrudé ou expansé ou du polyuréthane constituent un matériau de support pour la pose de carreaux de céramique dans un procédé de lit à faible épaisseur.

20 En outre, des éléments de construction en matériaux de polystyrène conviennent pour l'interruption de ponts thermiques, tels qu'ils apparaissent par exemple là où le béton ou maçonnerie se rencontrent.

On utilise également l'application de plaques de matériaux à base de polystyrène sur des façades de bâtiments, dans le but d'isolation thermique.

25 Une méthode courante consiste dans le cas de l'isolation thermique à fixer sur la façade (par exemple en maçonnerie, béton, enduit minéral, etc..) le dos des plaques d'isolant en polystyrène ou un autre isolant de laine minérale au moyen d'un mortier ou ciment. Sur la face avant des plaques d'isolant en polystyrène ou un autre isolant de laine minérale, on applique également un mortier en tant qu'enduit dit de renforcement. Celui-ci sert notamment à l'inclusion de renforts en

30

fibres (par exemple des renforts à base de fibres de verre, polyester, polypropylène), qui sont utilisés pour renforcer les propriétés mécaniques du système d'isolation thermique extérieure. Ensuite on applique habituellement sur le treillis en fibre de verre à nouveau un enduit de renforcement, pour l'inclusion totale du treillis, on égalise la surface et, après séchage, on applique un revêtement de finition, par exemple un enduit minéral ou un revêtement à base de résine synthétique, tel qu'un crépis, ou une peinture.

D'une façon générale, selon ce qui précède, il apparaît de façon croissante le problème de l'obtention d'une liaison adhérente permanente entre des matériaux à base d'isolants et en particulier à base de polystyrène et des matériaux de construction minéraux. En particulier, cette adhérence doit être satisfaisante même sous l'effet de l'humidité ou d'une variation importante la température.

L'inconvénient des matériaux de construction minéraux connus, est que leur adhérence à des matériaux isolants thermiques et en particulier des matériaux à base de polystyrène, après consolidation, n'est pas satisfaisante.

Il a été décrit dans le document EP 698 586 (BASF) la possibilité d'utiliser un additif à base de polyether aromatiques pour améliorer l'adhérence de matériaux de construction minéraux sur des matériaux à base de polystyrène. Cependant ces composés présentent l'inconvénient de ne pas améliorer suffisamment l'adhérence à l'état humide et de ne pas réduire suffisamment la reprise en eau par capillarité.

Un des buts de la présente invention est par conséquent de fournir des matériaux de construction minéraux qui présentent, après leur consolidation, une adhérence accrue, à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, à des matériaux isolants thermiques et en particulier à des matériaux à base de polystyrène.

Ce but et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet un nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier sur une surface de polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, à base d'un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

L'invention a également pour objet une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange comme primaire d'adhérence sur un support isolant thermique et en particulier à base de polystyrène.

L'invention a également pour objet une composition de liant minéral comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition de liant minéral pour augmenter l'adhérence d'un isolant thermique et en particulier du polystyrène sur un matériau support.

L'invention a également pour objet un procédé pour augmenter les propriétés d'adhérence sur un support en isolant thermique et en particulier en polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, après consolidation d'une composition de liants minéraux hydrauliques caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante d'au moins un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange à ladite composition.

L'invention a donc tout d'abord pour objet un nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier du polystyrène, notamment à

l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, à base d'un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

5 Par matériau ou support isolant thermique on entend notamment le polystyrène, le polyuréthane, les laines minérales telles que la laine de verre ou la laine de roche. Le polystyrène est préféré.

Les mono, di ou tri esters de phosphate de l'invention peuvent être en particuliers des composés répondant à la formule (I) suivante:



Dans laquelle,

R1, R2, et R3, identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène, ou
- 15 - un radical alkyl saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et de manière encore plus préférentielle de 2 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par atomes d'halogènes, tels que le fluor ou le chlore, des groupes hydroxyles, des groupes éthers ayant entre 1 et 12
- 20 atomes de carbone et de préférence entre 1 et 6 atomes de carbone, des groupes thioéthers, des groupes esters, des groupes amides, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyles,
- 25 - un radical aryle, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, de préférence de 6 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par atomes d'halogènes, tels que le fluor ou le chlore, des groupes hydroxyles, des groupes éthers ayant entre 1 et 12 atomes de carbone et de préférence entre 1 et 6 atomes de
- 30 carbone, des groupes thioéthers, des groupes esters, des groupes amides, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique. et/ou des groupes carbonyles.

étant entendu qu'au moins un des substituant R1, R2 ou R3 est différent d'un atome d'hydrogène.

Parmi des composés mono, di ou tri esters de phosphate de formule (I) on peut citer les composés suivants :

- le tris(2-ethylhexyl) phosphate,
 - le tris(2-butoxyethyl) phosphate,
 - le di(2-ethylhexyl)phosphate,
 - le mono(2-ethylhexyl)phosphate,
 - le tris(2-isooctyl) phosphate,
 - le tricrésylphosphate,
 - le crésyldiphénylphosphate,
 - le trixylilphosphate,
 - le triphénylphosphate,
 - le tributyl phosphate,
 - le triethyl phosphate,
 - le tri(2chloroethyl)phosphate,
- ou leur mélange.

Le mono, di ou tri ester de phosphate de l'invention peut-être incorporé sous forme liquide ou sous forme de poudre solide dans la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau ou dans la composition de liant minéral.

Si le mono, di ou tri ester de phosphate de l'invention se présente sous forme liquide à température ambiante, comme c'est le cas des composés particuliers listés ci-dessus à l'exception du triphénylphosphate qui est solide à température ambiante, il est possible de les adsorber sur un support minéral inerte pour obtenir une poudre solide.

L'adsorption du mono, di ou tri ester de phosphate peut être effectuée par tout procédé classique d'adsorption de composés sur des supports minéraux inorganiques. On peut citer notamment les procédés décrits par exemple dans le document FR 74 27893 ou dans le document FR 74 36083.

Un mode de réalisation préféré pour préparer la poudre solide de mono, di ou tri esters de phosphate est un procédé comprenant une étape d'imprégnation à sec d'un oxyde minéral par une quantité suffisante de mono, di ou tri esters de phosphate.

L'oxyde minéral peut être choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane. L'oxyde minéral peut être complètement ou partiellement hydroxylé ou carbonaté.

L'oxyde minéral doit être de grande porosité. Ceci signifie que son volume poreux total doit être d'au moins 1 ml/g et de préférence d'au moins 2ml/g.

Le volume poreux total de l'oxyde minéral est mesuré par une méthode de porosimétrie au mercure à l'aide d'un porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420.

La préparation de chaque échantillon se fait comme suit : l'échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200°C. Les mesures sont ensuite effectuées selon la procédure décrite dans le manuel fourni par le constructeur.

Les diamètres de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140°C et une tension superficielle γ égale à 485 Dynes/cm."

De préférence l'oxyde minéral a un volume poreux utile supérieur ou égal à 0,5 ml/g. Par volume utile, on entend le volume des pores dont le diamètre est inférieur à 1 micron. Ce volume est mesuré par la même méthode que le volume poreux total.

De préférence on utilise comme oxyde minéral une silice. De manière encore plus préférentielle on utilise une silice amorphe. L'oxyde peut être une silice naturelle

ou une silice synthétique comme les silices précipitées, les gels de silice ou les silices de combustion.

5 Lorsque l'oxyde de minéral est de la silice précipitée, il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38A, Tixosil 38D ou Tixosil 365 de la société RHODIA.

10 En particulier la silice précipitée peut se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns, obtenues au moyen d'un atomiseur à buses, comme décrit par exemple dans le document EP 0018866. Il peut s'agir par exemple de silice appelée Microperle. Cette forme permet d'optimiser la capacité d'imprégnation et la coulabilité de la poudre comme cela est décrit par exemple dans les documents EP 966207 ou EP 984772. Il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38X ou Tixosil 68 de la société Rhodia.

15 Ceci permet d'obtenir une poudre de mono, di ou tri ester de phosphate qui coule bien et ne poussière pas.

20 La silice précipitée peut être une silice hautement dispersible, comme les silices décrites dans les documents EP 520862, WO 95/09127 ou WO 95/09128, ce qui facilite sa dispersion dans la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau ou dans la composition de liant minéral. Il peut s'agir par exemple d'une silice Z1165 MP ou Z1115 MP de la société Rhodia.

25 La silice amorphe peut être une silice à faible reprise en eau. La "reprise en eau", qui correspond à la quantité d'eau intégrée à l'échantillon rapportée à la masse de l'échantillon à l'état sec, après 24 heures à 20°C et 70% d'humidité relative. Par faible reprise en eau, on entend une reprise en eau inférieure à 6% et de préférence inférieure à 3%. Il peut s'agir de silices précipitées décrites dans la
30 demande de brevet FR 01 16881 déposée le 26 décembre 2001 par la société Rhodia, de silices pyrogénées ou de silices partiellement déshydroxylées par calcination ou par traitement de surface.

L'invention a également pour objet une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

Cette composition peut être sous la forme d'une dispersion aqueuse de polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex) ou sous la forme d'une poudre de latex redispersable. Par poudre de latex redispersable on entend poudre de latex redispersable dans l'eau.

Le procédé de préparation de cette composition consiste à mélanger un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange avec un polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex).

Ce mélange du mono, di ou tri ester de phosphate et du latex peut être réalisé sous forme d'un mélange de poudre solide de mono, di ou tri esters de phosphate à une composition de poudre de latex redispersable.

Il est possible également d'introduire le mono, di ou tri ester de phosphate au latex au cours de la polymérisation ou en post-polymérisation. On peut ainsi obtenir le latex additivé sous forme de dispersion aqueuse.

On peut également effectuer un séchage de la dispersion aqueuse ainsi obtenue pour obtenir une poudre de latex redispersable additivée en mono, di ou tri phosphate ester.

Il est possible également d'ajouter le mono, di ou tri ester de phosphate sous forme de poudre dans la tour d'atomisation du latex c'est à dire au moment du séchage du latex.

Parmi toutes ces formes de mélanges possibles, on préfère le cas où on introduit le mono, di ou tri ester de phosphate à une dispersion aqueuse de polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex) au cours de la polymérisation ou en post-polymérisation. On peut ensuite sécher le latex.

La quantité de mono, di ou tri ester de phosphate ajoutée au polymère filmogène insoluble dans l'eau doit être suffisante pour apporter, de bonnes propriétés d'adhérence au polystyrène, même à l'état humide à la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau.

La quantité de mono, di ou tri ester de phosphate ajoutée au polymère filmogène insoluble dans l'eau est comprise entre 0,02% à 25% en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

De préférence, cette quantité est comprise entre 0,5% à 8% en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 1% à 5% en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

Des polymères insolubles dans l'eau adaptés sont des homo- ou copolymères qui sont sous la forme de dispersion aqueuse ou qui peuvent être transformés en dispersion aqueuse, et ensuite peuvent être mis sous forme de poudre par séchage par atomisation.

La taille de particules moyenne de la poudre est de préférence de 10 à 1000 μm , plus préférentiellement de 20 à 700 μm , et particulièrement de 50 à 500 μm .

Les polymères insolubles dans l'eau préférés sont obtenus par polymérisation de monomères choisis parmi :

- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
- les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène.

Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, on peut citer l'éthylène et les

oléfines comme l'isobutène ou les alpha-oléfines ayant de 6 à 20 atomes de carbone et de préférence de 8 à 14 atomes de carbone; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 16 atomes de carbone, comme le propionate de vinyle, le "Versatate" de vinyle (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C₉-C₁₁) et en particulier pour le néodécanoate de vinyle appelé sous le terme Veova 10, le pivalate de vinyle, le butyrate de vinyle, le 2 éthylhexylhexanoate de vinyle, ou le laurate de vinyle; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène; les esters (méth)allyliques de l'acide (méth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique, crotonique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

On peut notamment choisir au moins 2 monomères copolymérisables de natures différentes pour obtenir un terpolymère.

On peut citer à titre d'exemple un terpolymère de type acétate de vinyle/versatate de vinyle/Dibutylmaléate.

On peut également ajouter aux monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène au moins un autre monomère choisi dans la liste suivante :

- l'acrylamide, les acides ou diacides carboxyliques à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, ou l'acide crotonique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique et des sels de ceux-ci, de préférence l'acide vinylsulfonique ou l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS) ou le méthallylsulfonate de sodium;

- des monomères réticulants porteurs d'au moins deux insaturations éthyléniques tels que le diallylphtalate, le diallylmaléate, allylméthacrylate, triallylcyanurate, divinyladipate ou le diméthacrylate d'éthylène glycol ;
- des monomères avec des fonctions silanes tels que le vinyltriméthoxy silane ou le vinyltriéthoxy silane.

5

Ces monomères sont ajoutés en quantité comprise entre 0,05 et 10,0 % en poids, par rapport au poids total des monomères. Ces monomères sont ajoutés au cours de la polymérisation.

10

Généralement, la polymérisation des monomères est mise en oeuvre dans un procédé de polymérisation en émulsion en présence d'un émulsifiant et/ou d'un colloïde protecteur, et d'un initiateur de polymérisation.

15

Les monomères mis en oeuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

20

Les émulsifiants qui peuvent être utilisés sont des émulsifiants anioniques, cationiques ou non ioniques.

Ils sont généralement employés à raison de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total des monomères.

25

En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non.

30

L'initiateur de polymérisation en émulsion est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane,

l'hydroperoxyde de tert-butyl, et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantité comprise entre 0,05 et 3 % en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur; tel que le bisulfite, l'hydrogenosulfite, le thiosulfate de sodium, le formaldéhydésulfoxyate de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres (dextrose, saccharose), l'acide ascorbique ou isoascorbique, ou les sels métalliques. La quantité de réducteur utilisé varie de 0 à 3 % en poids par rapport au poids total des monomères.

- 10 La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 90°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3 % en poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan, le 2-mercaptoéthanol, les dérivés allyliques tels que l'alcool allylique, le cyclohexène, les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la longueur des chaînes moléculaires. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit en cours de polymérisation.

20

On peut également utiliser au début, pendant ou après la polymérisation des colloïdes protecteurs.

Les colloïdes protecteurs adaptés sont les alcools polyvinyliques et des dérivés de ceux-ci, par exemple les copolymères alcool vinylique-acétate de vinyle, les alcools polyvinyliques modifiés comprenant des fonctions réactives telles que les silanols, les mercaptans, les amines, les formamides, et comprenant des comonomères hydrophobes tels que l'éthylène, le versatate de vinyle, le 2-éthylhexylhexanoate de vinyle, les polyvinylpyrrolidones (PVP), les polysaccharides, par exemple les amidons (amylose et amylopectine), la cellulose,

25 les sels de cellulose comme par exemple l'hydroxyéthylcellulose, le guar, l'acide carboxyméthylcellulose, les dérivés de cellulose et leurs dérivés concourent à la stabilité des émulsions. Les colloïdes protecteurs sont ajoutés avant ou pendant la polymérisation.

exemple la caséine, les protéines de soja, les gélatines, des polymères synthétiques, par exemple l'acide poly-(méth)acrylique, le poly(méth)acrylamide, les acides polyvinylsulfoniques, et des copolymères solubles dans l'eau de ceux-ci, les mélamine-formaldéhydesulfonates, les naphthalène-formaldéhydesulfonates, des copolymères styrène/acide maléique, et des copolymères éther vinylique-acide maléique. L'alcool polyvinylique est particulièrement préféré en tant que colloïde protecteur pour la polymérisation. Un colloïde protecteur utilisé particulier est un alcool polyvinylique ayant un degré de polymérisation de 200 à 3500 et ayant un degré d'hydrolyse de 80 à 99% molaire et de préférence de 86% à 92%.

Les colloïdes protecteurs sont ajoutés dans des proportions comprises entre 0,5% et 15% en poids par rapport au poids total des monomères et de préférence comprises entre 2% et 10% en poids par rapport au poids total des monomères.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition de latex additivée en mono, di ou tri esters phosphate sous forme de poudre redispersable comprend 0 à 35 % en poids, de préférence 3 à 15 % en poids, de colloïde protecteur, par rapport au poids total du polymère insoluble dans l'eau.

Les colloïdes protecteurs adaptés sont les mêmes que ceux cités ci-dessus.

Les agents anti-mottants préférés sont des silicates d'aluminium, des carbonates de calcium ou de magnésium, ou des mélanges de ceux-ci, des silices, de l'alumine hydratée, de la bentonite, du talc, ou des mélanges de dolomite et de talc, ou de calcite et de talc, du kaolin, du sulfate de baryum, de l'oxyde de titane, ou du sulfoaluminate de calcium (blanc satin).

La taille de particules des agents anti-mottant est de préférence dans l'intervalle de 0,001 à 0,5 mm.

La composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange peut comprendre en outre un agent hydrofugeant choisi parmi des acides gras, ou leurs sels tels que le stéarate de

calcium, magnésium ou sodium, ou le laurate de sodium, des esters d'acides gras tels que ceux décrits dans le document WO 01/90023 (MBT).

On peut citer comme agents hydrofugeants particuliers les esters méthyliques d'acides gras en C10-C16 (ayant de 10 à 16 atomes de carbone) comme ceux
 5 vendus sous la marque Estorob 1214 par la société Novance, le méthyl ester de l'acide érucique, l'ester métyllique de l'acide linoléique, l'ester ethylhexyl de l'acide laurique, le butyl ester de l'acide oléique, l'ethylhexyl ester de l'acide oléique, ou le methyl ester de l'acide oléique.

10 De préférence la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange comprend comme agents hydrofugeants particulièrement avantageux les esters méthyliques d'acides gras en C10-C16 (ayant de 10 à 16 atomes de carbone).

15 Cette composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange présente l'intérêt de pouvoir être utilisée telle quelle ou en association avec d'autres additifs comme primaire d'adhésion sur un support à base d'isolant thermique et en particulier sur un support à base de polystyrène.

20 Ainsi l'invention a également pour objet l'utilisation de la composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange comme primaire d'adhésion sur un support à base d'isolant thermique et en particulier un support à base de polystyrène.

25 Cette composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau comprenant un mono, di ou tri ester phosphate ou leur mélange présente en outre l'avantage de diminuer la température de transition vitreuse (Tg) et la température minimale de formation de film (T_{MFF}) du polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex) non

30 acides.

L'invention a également pour objet une composition de liant minéral comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

Les liants minéraux peuvent être des liants aériens ou des liants hydrauliques.

5 Par liant aérien on entend des liants à base de plâtres.

Les liants minéraux hydrauliques peuvent être choisis parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux. D'autres composés souvent ajoutés comme additifs au ciment présentent également des propriétés hydrauliques comme les cendres volantes, les schistes calcinés. On
10 peut également citer les pouzzolanes qui réagissent avec la chaux et forment des silicates de calcium.

Les liants minéraux sont fabriqués à partir de matériaux naturels qui sont traités à très haute température pour éliminer l'eau et transformer les matériaux en composés minéraux capables de réagir avec l'eau pour produire un liant qui après
15 séchage forme une masse compacte présentant de bonnes propriétés mécaniques.

Les liants minéraux peuvent être sous forme de coulis, mortiers ou bétons, c'est à dire qu'on ajoute, généralement lors du gâchage avec l'eau, des granulats fins ou plus grossiers, tels que le sable ou des cailloux.

20 Le mono, di ou tri ester de phosphate peut être ajouté directement à la composition de construction, dans une quantité comprise entre 0,01% et 50% en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition de construction.

25 De préférence, cette quantité est comprise entre 0,05% et 20% en poids sec mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition de construction.

30 De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 0,02% et 2% en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition de construction.

Le mono, di ou tri ester de phosphate peut également être pré-mélangé dans une quantité suffisante à une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau sous forme de dispersion aqueuse (latex) ou sous forme d'une poudre de latex redispersable avant d'être ajouté à la composition de liant minéral.

5

La composition de liant comprend ainsi outre le mono, di ou triphosphate ester de l'invention au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau.

10

Les quantités de mono, di ou tri phosphate ester ou de leur mélange introduites dans les compositions de polymère filmogène insoluble dans l'eau sont les mêmes que celles indiquées plus haut.

La poudre de latex redispersable additivée en mono, di ou tri esters de phosphate utilisée peut être de nature très variée.

15

Il est particulièrement préféré une composition de latex sous forme de poudre redispersable comprenant :

au moins un polymère insoluble dans l'eau,

de 0 à 35 % en poids, par rapport au poids total du polymère, d'au moins un colloïde protecteur,

20

de 0 à 30 % en poids, par rapport au poids total du polymère, d'agents anti-mottant, et

de 0,02 à 25 % en poids, par rapport au poids total du polymère du mono, di ou tri ester phosphate.

25

La poudre de latex redispersable additivée en mono, di ou tri esters de phosphate est préparée de préférence par séchage par pulvérisation de la dispersion aqueuse de polymère. Ce séchage est effectué dans des systèmes de séchage par pulvérisation conventionnels, en utilisant l'atomisation au moyen de buses liquides simples, doubles ou multiples ou d'un disque rotatif. La température de

30

séchage du produit cristallise est généralement dans l'intervalle de 60 à 100 °C, de préférence de 70 à 90 °C. L'invention a pour objet la composition de liant minéral ainsi que le procédé de séchage par pulvérisation.

5 Afin d'augmenter la stabilité de conservation et l'aptitude à l'écoulement de la poudre de latex redispersable, il est préférable d'introduire un agent anti-mottant dans la tour d'atomisation conjointement avec la dispersion aqueuse de polymère, ce qui résulte en un dépôt préférable de l'agent anti-mottant sur les particules de la dispersion.

10 La composition de liants minéraux ainsi obtenue présente après consolidation de bonnes propriétés d'adhérence sur des isolants thermiques et en particulier sur le polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température.

Elle présente également de bonnes propriétés d'hydrofugation et une diminution de la reprise en eau par capillarité.

15 En dehors des constituants minéraux, les compositions de liant minéral peuvent également comprendre des additifs organiques, par exemple des hydrocolloïdes tels que des éthers de cellulose ou des guar, des plastifiants, des agents hydrofugeants tels que ceux mentionnés précédemment dans les compositions de polymère filmogène insoluble dans l'eau, des fibres minérales ou organiques telles que des fibres de type polypropylène, polyéthylène, polyamide, cellulose, alcool
20 polyvinylique réticulé ou leur mélange.

25 La composition de liant minéral peuvent également comprendre des colorants minéraux ou organiques. C'est le cas en particulier lorsque cette composition de liant minéral est utilisée comme couche de finition.

Les compositions de liant minéral peuvent également comprendre tous les additifs habituellement utilisés dans les compositions de liants minéraux.

30 L'invention a également pour objet un procédé pour augmenter les propriétés d'adhérence sur un isolant thermique et en particulier sur du polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, après consolidation d'une composition de liants minéraux caractérisé

en ce qu'on ajoute une quantité suffisante d'au moins un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange à ladite composition.

5 La présente invention a également pour objet l'utilisation de cette composition de liant minéral pour augmenter l'adhérence d'un isolant thermique et en particulier du polystyrène sur un matériau support.

10 Les matériaux support peuvent être composés de béton, de briques, de béton cellulaire, de béton aggloméré (parpaing), de fibrociment, de maçonnerie ou d'enduit mural.

D'autres avantages des compositions ou procédés de l'invention sont indiqués dans les exemples ci-dessus qui sont donnés à titre illustratif et non limitatif.

15 Les proportions et pourcentages indiqués dans les exemples sont en poids sauf indication contraire.

Les granulométries sont mesurées par granulomètre à diffraction laser Coulter LS 230.

Exemples

20

Description des tests

1- Test adhérence sur polystyrène

25 Le mortier est étalé sur l'isolant avec une épaisseur de 3 mm un quart d'heure après gachage. Après séchage du mortier pendant 28 jours ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et (50 ± 5) % HR, huit cercles de 50 mm de diamètre sont découpés à l'aide d'une carotteuse dans le mortier jusqu'à l'isolant. Des pastilles métalliques rondes de taille appropriée sont fixées sur ces bords au moyen d'une colle araldite.

30 Le test d'adhérence est effectué dans les conditions suivantes

une température d'essai de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et une humidité relative de $50 \pm 5\%$

- après immersion du mortier dans l'eau pendant 2 jours et séchage pendant 2 heures à $(23^{\circ}\text{C} \pm 2)^{\circ}\text{C}$ et $(50 \pm 5)\%$

La valeur d'arrachement moyenne est basée sur les résultats de huit essais. Les valeurs individuelles et moyennes sont enregistrées et les résultats exprimés en MPa.

2- Test de reprise d'eau par capillarité sur pierre

Trois carreaux de grès sont préparés pour chaque formulation.

L'enduit (épaisseur 3 mm) est appliqué à l'aide d'une taloche sur une face du carreau de grès. Le carreau de grès ainsi préparé est conditionné pendant 28 jours à $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ et $(50 \pm 5)\%$ HR. Les faces latérales du carreau de grès sont étanchées vis à vis de l'eau de façon à assurer que seule la face revêtue de la couche de l'enduit soit soumise à la reprise d'eau pendant la durée de l'essai.

La face recouverte par l'enduit du carreau de grès est mise en contact avec une éponge (un filtre papier est au préalable déposé entre le carreau de grès et l'éponge) placée dans un bac contenant de l'eau.

Les carreaux de grès sont pesés avant immersion (poids de référence) puis après 30 min, 1 heure, 2 heures, 4 heures, 6 heures, 24 heures. Avant la seconde pesée et les suivantes, la surface des carreaux de grès est essuyée à l'aide d'un papier absorbant.

Le calcul vise à déterminer la reprise d'eau moyenne par mètre carré au cours du temps.

Exemple 1 - Réalisation d'une émulsion de latex additivée à partir d'un copolymère acétate de vinyle/néodécanoate de vinyle (commercialisé sous la marque Veova 10 par la société Resolution) et de tris (2-butoxyethyl) phosphate

On utilise comme liant témoin, un latex composé d'un copolymère d'acétate de vinyle-versatate de vinyle de composition 50% d'acétate de vinyle et 50% de

versatate de vinyle (Veova 10) en poids. Ce latex est synthétisé par un procédé de polymérisation en émulsion en utilisant de l'alcool polyvinylique avec un taux d'hydrolyse d'environ 88% comme colloïde protecteur et du persulfate de potassium comme amorceur radicalaire.

5 Les caractéristiques de ce latex :

Extrait sec : 50.73%

pH : 4.7

TMFF : 7.6°C

Tg : 16°C

10 Viscosité Brookfield à 50RPM : 2420 m.Pas

Granulométrie : d50 = 2µm

Additif :Amgard TBEP (Rhodia) = tris (2-butoxyethyl) phosphate (CAS=78-51-3)

15 Forme physique : liquide

Préparation du latex faisant l'objet de l'invention

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation type ancre, on introduit 801,7 grammes de latex témoin. On chauffe ce latex à température comprise entre 60°
20 et 70° et on coule 16.3 grammes d'AMGARD TBEP sur une durée d'environ 20 minutes. Après la fin de l'addition de l'AMGARD TBEP, on maintient encore en température pendant 20 à 30 minutes, puis on refroidit le mélange à température ambiante.

Ce latex peut ensuite être formulé tel que ou être atomisé en présence d'agent
25 antimottant (par exemple du Kaolin ou de la silice) pour l'obtention d'une poudre redispersable dans l'eau.

Caractéristique du latex faisant l'objet de l'invention

30 Taux d'Amgard TBEP/ latex sec : 4%

Extrait sec : 50.73%

TMFF : 0°C
 Tg : 7°C
 Viscosité Brookfield à 50RPM : 2068 m.Pas
 Granulométrie : d50 = 2µm

5

Composition de la formulation de l'enduit utilisée pour le collage et l'enduit de base de polystyrène

10

- Ciment gris CPA CEMI 42,5 : 600g
- Sable HN38 (0,4-4 mm) : 1296g
- Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g
- Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g
- Chaux : 40g
- Emulsion de latex additivée Amgard TBEP : 115,6g

15

Rapport eau/poudre = 0,22

20

- Ciment gris CPA CEMI 42,5 : 600g
- Sable HN38 (0,4-4 mm) : 1296g
- Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g
- Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g
- Chaux : 40g
- Emulsion de latex témoin : 118,3g

25

Rapport eau/poudre = 0,22

30

Propriétés physico-chimiques des émulsions témoin et additivée

Référence	Viscosité	Tg	TMFF
Latex témoin	2436 mPa.s	16°C	7.6°C
Latex témoin additivé avec Amgard TBEP (4%)	2068 mPa.s	7°C	0°C

Tableau 1

- 5 L'addition de l'ester de phosphate se traduit par un effet plastifiant sur le polymère, avec pour conséquence une chute important de sa Tg (température de transition vitreuse) et de sa TMFF (température minimale de formation du film).

Test d'adhérence sur polystyrène du latex témoin additivé

- 10 Les résultats du test d'adhérence sur polystyrène du latex témoin additivé en Amgard TBEP sont présentés dans le tableau 2.

Référence	Adhésion 22 jours N/mm ²	Adhésion 28 jours N/mm ²
Emulsion témoin	0,012	0,045
Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP	0,012	0,063

Tableau 2

- 15 Le mortier contenant le latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP présente une adhérence sur polystyrène (0,065 N/mm²) après immersion dans l'eau pendant 2 jours et séchage pendant 2 heures à (23°C ±2)°C supérieure au mortier contenant le latex témoin non additivé (0,045 N/mm²).

est de reprise en eau par capillarité sur pierre du latex témoin additivé

et l'adhésion du latex témoin additivé en Amgard TBEP sur pierre de polystyrène

après immersion dans l'eau pendant 2 jours et séchage pendant 2 heures à (23°C ±2)°C

Temps h1/2	Emulsion témoin Absorption d'eau Kg/m ²	Emulsion témoin additivee avec l'Amgard TBEP Absorption d'eau Kg/m ²
0,7	0,31	0,54
1	0,43	0,73
1,41	0,87	1,18
2	5,41	2,46
2,45	9,95	3,52
4,9	18,05	10,37

Tableau 3

La quantité d'eau absorbée par capillarité mesurée après 24 heures est inférieure dans le cas où le mortier contient le latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP (7,1 Kg/m²) par rapport au mortier contenant le latex témoin (18,3 Kg/m²).

Exemple 2

Amgard TOF = tris (2-éthylhexyl) phosphate (CAS 1806-54-8) commercialisé par Rhodia

Amgard TBEP= tris (2-butoxyethyl) phosphate (CAS 78-51-3) commercialisé par Rhodia

Forme physique : liquide

Préparation des poudres de latex faisant l'objet de l'invention

On utilise comme liant témoin, un latex composé d'un copolymère d'acétate de vinyle-versatate de vinyle de composition 50% d'acétate de vinyle et 50% de versatate de vinyle (Veova 10) en poids. Ce latex est synthétisé par un procédé de polymérisation en émulsion en utilisant de l'alcool polyvinylique avec un taux

d'hydrolyse d'environ 88% comme colloïde protecteur et du persulfate de potassium comme amorceur radicalaire.

Les caractéristiques de ce latex sont :

Extrait sec : 50.0%

5 pH : 4.8

TMFF : 7.5°C

Tg : 15.5°C

Viscosité Brookfield à 50RPM : 3000 mpas

Granulométrie : d50= 1.9µm mesurée par granulomètre à diffraction Laser

10 Coulter LS 230

Dans un réacteur de 25 litres muni d'une agitation type ancre, on introduit 11 kg de latex témoin. On chauffe ce latex à température comprise entre 60° et 70° et on coule 220 grammes d'AMGARD TBEP ou AMGARD TOF sur une durée d'environ

15 20 minutes. Après la fin de l'addition de l'AMGARD, on maintient encore en température pendant 20 à 30 minutes puis on refroidit le mélange à température ambiante.

Le séchage de la suspension a été élaborée par un procédé d'atomisation de type Niro. La température de l'air d'attaque est comprise entre 110 / 160 °C, de

20 préférence entre 120 et 150°C, la température de sortie est comprise entre 50/90°C, de préférence entre 60 et 80°C. La pulvérisation de la suspension de polymère se fait en présence de charges minérale ou organique qui améliorent la coulabilité du produit et empêchent le mottage. Ces charges peuvent être par exemple des carbonates, des silicates, de la silice, des sels doubles (talc, Kaolin)

25 ou des mélanges de ces différentes charges. Les teneurs de ces charges minérales varient de 2 à 20% et de préférence entre 5 et 15%.

Caractéristiques des poudres latex faisant l'objet de l'invention

Poudre témoin :

1. humidité résiduelle : 1%

2. teneur en charges minérales : 10%

Granulométrie moyenne d50 : 74µm mesurée par granulomètre à diffraction Laser Coulter LS 230

Exemple poudre de latex additivée Amgard TBEP

Taux d'Amgard /latex sec : 4%

5 -Caractéristiques du latex :

Extrait sec : 50.8%

pH : 4.8

TMFF : 0°

Viscosité Brookfield à 50RPM : 3024 mpas

10 Granulométrie : d50=1.9µ mesurée par granulomètre à diffraction Laser Coulter LS 230

-Caractéristiques de la poudre :

% humidité résiduelle : 1.2%

15 Taux moyen d'agent minéral : 12%

Granulométrie moyenne d50 =79µ mesurée par granulomètre à diffraction Laser Coulter LS 230

Exemple poudre de latex additivée Amgard TOF

Taux d'Amgard/latex sec : 4%

20 -caractéristique du latex :

Extrait sec : 51.1%

pH : 4.8

TMFF 0°

Viscosité Brookfield à 50RPM :2968 mpas

25 Granulométrie : d50=1.9µ

-Caractéristique de la poudre :

% humidité résiduelle : 0.83%

Taux moyen d'agent minéral :13 %

Granulométrie moyenne d50 : 62 µm

30

Composition de la formulation de l'enduit utilisée pour le mortier de collage et l'enduit de base sur polystyrène

- 5 Ciment gris 42,5 R: 600g
 Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7 g
 Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g
 Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g
 Chaux : 40g
 Poudre de latex : 60g
 10 Rapport eau/ poudre=0,22

Résultats

Adhérence sur polystyrène

Référence	Adhésion 28 jours N/mm ²	Adhésion 28 jours + 2 jours dans l'eau N/mm ²
Poudre témoin	0,09	0,015
Poudre témoin additivée avec Amgard TBEP	0,128	0,035
Poudre témoin additivée avec Amgard TOF	0,108	0,029

Tableau 4

- 15 L'adhésion mesurée après 28 jours et après cure dans l'eau est supérieure dans le cas des mortiers contenant les poudres témoins additivées avec l'Amgard TBEP et l'Amgard TOF par rapport au mortier contenant la poudre témoin non additivée.

Tableau 4: Adhérence sur polystyrène

Temps h	Poudre témoin	Poudre témoin additivée avec Amgard TBEP	Poudre témoin additivée avec Amgard TOF
	Absorption d'eau Kg/m ²	Absorption d'eau Kg/m ²	Absorption d'eau Kg/m ²
0,7	1,19	0,88	0,26
1	2,31	1,59	0,42
1,41	4,04	2,93	0,80
2	9,62	5,78	1,26
2,45	13,02	8,04	1,66
4,9	16,45	14,22	8,17

Tableau 5

5 Les quantités d'eau absorbées sont inférieures dans le cas des mortiers contenant les poudres témoins additivées avec l'Amgard TBEP et l'Amgard TOF par rapport au mortier contenant la poudre témoin non additivée.

Exemple 3 (Emulsion de Terpo + additifs)

10 Estorob 1214 : ester méthylique d'acide en C10-C16 (CAS=66762-40-7) commercialisé par Novance

Montasolve CLP : crésol propoxylé à environ 6 motifs d'oxyde de propylène (CAS=9064-13-5) commercialisé par Seppic

Préparation du latex faisant l'objet de l'invention

15 On utilise comme liant témoin, un latex composé d'un copolymère d'acétate de vinyle-versatate de vinyle et dibutyl maléate de composition 50% d'acétate de vinyle, 50% de versatate de vinyle (Veova 10) et 25% de Dibutyl maléate en poids. Ce latex est synthétisé par un procédé de polymérisation en émulsion en utilisant de l'alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse d'environ 88% comme colloïde protecteur et du persulfate de potassium comme amorceur radicalaire.

Les caractéristiques de ce latex :

Extrait sec : 50.73%

pH : 4.7

TMFF : 5 °C

5 Tg : 16°C

Viscosité Brookfield à 50RPM : 2420 mpas

Granulométrie : d50= 2µm mesurée par granulomètre à diffraction Laser

Coulter LS 230

10 Caractéristiques du latex faisant l'objet de l'invention

Exemple latex témoin terpo

Extrait sec : 50.73%

pH : 4.7

15 TMFF : 5°C

Viscosité Brookfield à 50RPM : 2420 mpas

Granulométrie : d50=2µm

Exemple latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP

20 Taux d'Amgard/latex sec : 4%

Extrait sec : 52.0%

pH : 4.8

TMFF : 10°C

Viscosité Brookfield à 50RPM : 1320 mpas

25 Granulométrie : d50 = 2µm

Exemple comparatif : latex témoin additivé avec le crésol propoxylé (Montasolve CLP)

Taux Crésol propoxylé/latex sec : 4%

Extrait sec : 51.9%

5

pH : 4.8

TMFF : 0°C

Viscosité Brookfield à 50RPM : 1390 mpas

Granulométrie : d50 = 2µm

10

Exemple latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP et l'Estorob 1214

Estorob 1214 : CAS=66762-40-7 commercialisé par Novance

Taux d'Amgard/latex sec : 2%

15

Taux Estorob 1214 : 2%

Extrait sec : 51.9%

pH : 4.8:

TMFF : 0°C

Viscosité Brookfield à 50RPM : 1216 mpas

20

Granulométrie : d50 = 2µm

Composition de la formulation de l'enduit utilisée pour le mortier de collage et l'enduit de base sur polystyrène

25

Exemple latex témoin

Ciment gris 42,5 R : 600g

Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7 g

Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g

30

Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g

Chaux : 40g

Emulsion de latex témoin: 118,3g

Rapport eau/poudre= 0,22

5 **Exemple latex témoin additivé avec l'Amgard TBEP**

Ciment gris 42,5 R: 600g

Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7 g

Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g

Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g

10 Chaux : 40g

Emulsion de latex additivée Amgard: 116,3g

Rapport eau/ poudre=0,22

Exemple comparatif : latex témoin additivé avec le crésol propoxylé

15 **(Montasolve CLP)**

Ciment gris 42,5 R: 600g

Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7 g

Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g

Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g

20 Chaux : 40g

Emulsion de latex additivée crésol propoxylé :116,3g

Rapport eau/ poudre=0,22

Exemple latex témoin additivé Amgard TBEP et Estorob 1214

25 Ciment gris 42,5 R : 600g

Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,7 g

Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g

Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g

Chaux : 40g

30 Emulsion de latex additivée Amgard TBEP et Estorob 1214: 116g

Rapport eau/ poudre=0,22

Résultats

Adhérence sur polystyrène

Reference	Adhésion 28 jours N/mm ²	Adhésion 28 jours + 2 jours dans l'eau N/mm ²
Emulsion témoin	0,061	0,006
Emulsion témoin additivée avec le crésol propoxylé (Montasolve CLP) exemple comparatif	0,104	0,027
Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP	0,132	0,052
Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP et l'Estorob 1214	0,113	0,034

Tableau 6.

5

L'adhésion sur polystyrène mesurée après 28 jours et cure dans l'eau dans le cas des mortiers contenant l'émulsion témoin et l'émulsion témoin additivée avec le crésol propoxylé est inférieure à celle mesurée dans le cas des mortiers contenant l'émulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP et le mélange Amgard TBEP et Estorob 1214.

10

Reprise d'eau par capillarité sur pierre

15

Temps h ^{1/2}	Emulsion témoin	Emulsion témoin additivée avec le Cresol propoxyle	Emulsion témoin additivée avec l'Amgard TBEP	Emulsi on témoin additivée avec l'Amgard TBEP et l'Estorob 1214
	Absorption d'eau Kg/m ²	Absorption d'eau Kg/m ²	Absorption d'eau Kg/m ²	Absorption d'eau Kg/m ²
0,7	1,92	0,40	0,58	0,15
1	3,44	0,55	0,76	0,21
1,41	6,56	1,17	1,32	0,29
2	11,71	3,89	2,92	0,42
2,45	14,60	7,08	4,57	0,58
4,9	16,78	15,47	12,70	2,46

Tableau 7

Les quantités d'eau absorbées sont inférieures dans le cas du mortier contenant l'émulsion témoin additivée avec le mélange Amgard TBEP et Estorob 1214.

5 Exemple 4 (mélange poudre témoin/ DEHPA)

DEHPA : acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique(CAS=298-07-7) commercialisé par Rhodia

Préparation du mélange

- 10 Le DEHPA (0,5% w/ poudre de latex) est au préalable pré-mélangé avec la poudre de latex avant introduction dans le mélange contenant les différentes charges.

Composition de la formulation de l'enduit utilisée pour le mortier de collage et l'enduit de base sur polystyrène

Ciment gris 42,5 R: 600g

Sable HN38 (0,4-4 mm) 1295,4 g

5 Ether cellulosique Culminal 9101 : 1g

Ether cellulosique Culminal 9104 : 3g

Chaux : 40g

Poudre de latex : 60g

DEHPA : 0,3g

10 Rapport eau/ poudre=0,22

Résultats

Adhérence sur polystyrène

Référence	Adhésion 28 jours N/mm ²	Adhésion 28 jours + 2 jours dans l'eau N/mm ²
Poudre témoin	0,127	0,014
Poudre témoin mélangée avec le DEHPA	0,143	0,041

Tableau 8

15

L'adhésion sur polystyrène mesurée après 28 jours et après cure dans l'eau est supérieure dans le cas du mortier contenant la poudre témoin mélangée avec le DEHPA par rapport à la poudre témoin non additivée.

20

Reprise d'eau par capillarité sur pierre

Temps h	Poudre témoin Absorption d'eau Kg/m ²	Poudre témoin mélangée avec le DEHPA Absorption d'eau Kg/m ²
0,7	5,35	1,71
1	7,52	2,81
1,41	12,31	7,14
2	17,78	10,92
2,45	18,03	13,95
4,9	18,44	17,61

Tableau 9

La quantité d'eau absorbée est inférieure dans le cas du mortier contenant la poudre témoin mélangée avec le DEHPA par rapport au mortier contenant la poudre témoin non additivée.

REVENDICATIONS

1. Agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique tel que par exemple du polystyrène, notamment à l'état humide ou sous l'effet d'une variation importante de la température, à base d'un mono, di ou tri ester de phosphate ou leur mélange.

2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mono, di ou tri ester de phosphate de l'invention est un composé de formule (I) suivante:



Dans laquelle,

R1, R2, et R3, identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène, ou
- un radical alkyl saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et de manière encore plus préférentielle de 2 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par atomes d'halogènes, tels que le fluor ou le chlore, des groupes hydroxyles, des groupes éthers ayant entre 1 et 12 atomes de carbone et de préférence entre 1 et 6 atomes de carbone, des groupes thioéthers, des groupes esters, des groupes amides, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyles,
- un radical aryle, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, de préférence de 6 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par atomes d'halogènes, tels que le fluor ou le chlore, des groupes hydroxyles, des groupes éthers ayant entre 1 et 12 atomes de carbone et de préférence entre 1 et 6 atomes de carbone, des groupes thioéthers, des groupes esters, des groupes amides, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyles,

étant entendu qu'au moins un des substituant R1, R2 ou R3 est différent d'un atome d'hydrogène.

3. agent selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le mono, di ou tri esters de phosphate de formule (I) est choisi parmi :

- le tris(2-ethylhexyl) phosphate,
 - le tris(2-butoxyethyl) phosphate,
 - le di(2-ethylhexyl)phosphate,
 - le mono(2-ethylhexyl)phosphate,
 - le tris(2-isooctyl) phosphate,
 - le tricrésylphosphate,
 - le crésyldiphénylphosphate,
 - le trixylilphosphate,
 - le triphénylphosphate,
 - le tributyl phosphate,
 - le triethyl phosphate,
 - le tri(2chloroethyl)phosphate,
- ou leur mélange.

4. agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mono, di ou tri ester de phosphate est adsorbé sur un support minéral inerte.

5. agent selon la revendication 4, caractérisé en ce que le support minéral inerte est choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane.

6. agent selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le support minéral inerte est de la silice.

7. Dispositif de nettoyage à ultrasons comprenant une tête de nettoyage et un support minéral inerte adsorbant un agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la composition est sous la forme d'une dispersion aqueuse de polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex).

5

9. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la composition est sous la forme d'une poudre de latex redispersable.

10

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,02% à 25% en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

15

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,5% à 8% en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

20

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 1% à 5% en poids de mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids du latex sec.

25

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisée en ce que le polymères filmogène insoluble dans l'eau est obtenu obtenu par polymérisation de monomères choisis parmi :

30

- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
- les monomères viny/aromatiques en particulier le styrène,

1

- 5
10
15
20
25
30

- des monomères réticulants porteurs d'au moins deux insaturations éthyléniques tels que le diallylphtalate, le diallylmaléate, l'allylméthacrylate, le triallyl cyanurate, le divinyladipate ou le diméthacrylate d'éthylène glycol ;
- des monomères avec des fonctions silanes tels que le vinyltriméthoxy silane ou le vinyltriéthoxy silane.

5

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 15, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent hydrofugeant choisi parmi des acides gras, des sels d'acides gras tels que le stéarate de calcium, magnésium ou sodium, le laurate de sodium, des esters d'acides gras tels que les esters méthyliques d'acides gras en C10-C16 (ayant de 10 à 16 atomes de carbone), le méthyl ester de l'acide érucique, l'ester méthylique de l'acide linoléique, l'ester ethylhexyl de l'acide laurique, le butyl ester de l'acide oléique, l'ethylhexyl ester de l'acide oléique, ou le méthyl ester de l'acide oléique.

10

15

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'agent hydrofugeant est un mélange d'esters méthyliques d'acides gras en C10-C16 (ayant de 10 à 16 atomes de carbone).

20

18. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 17 comme primaire d'adhésion sur un support à base d'un isolant thermique et en particulier un support à base de polystyrène.

25

19. Composition de liant minéral comprenant un mono, di ou tri ester de phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que le liant minéral est un liant aérien choisi parmi les plâtres.

30

21. Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que le liant minéral est un liant hydraulique choisi parmi les ciments qui peuvent être de type portland,

alumineux ou de hauts fourneaux, les cendres volantes, les schistes calcinés ou les pouzzolanes.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,01% et 50% en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,05% et 20% en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisée en ce que la quantité de mono, di ou tri ester de phosphate est comprise entre 0,02% et 2% en poids sec du mono, di ou tri ester de phosphate par rapport au poids total de la composition.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un polymère filmogène insoluble dans l'eau.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent hydrofugeant choisi parmi des acides gras, des sels d'acides gras tels que le stéarate de calcium, magnésium ou sodium, le laurate de sodium, des esters d'acides gras tels que les esters méthyliques d'acides gras en C10-C16 (ayant de 10 à 16 atomes de carbone), le méthyl ester de l'acide érucique, l'ester méthylique de l'acide linoléique, l'ester ethylhexyl de l'acide laurique, le butyl ester de l'acide oléique, l'ethylhexyl ester de l'acide oléique, ou le méthyl ester de l'acide oléique.

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée en ce que l'agent hydrofugeant est un ou plusieurs sels d'acides gras comprenant l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide myristique ou l'acide palmitique.

28. Procédé de préparation d'une composition de liant minéral selon l'une quelconque des revendications 19 à 27, caractérisé en ce que le mono, di ou tri ester de phosphate est pré-mélangé à une composition de polymère filmogène insoluble dans l'eau sous forme de dispersion aqueuse (latex) ou sous forme d'une poudre de latex redispersable.

29. Procédé pour augmenter après consolidation les propriétés d'adhérence à une surface d'un isolant thermique et en particulier du polystyrène, notamment à l'état humide, d'une composition de liants minéraux caractérisé en ce qu'on ajoute au moins un mono, di ou tri ester de phosphate à ladite composition.

30. Utilisation de la composition de liant minéral selon l'une quelconque des revendications 19 à 27 pour augmenter l'adhérence d'un isolant thermique et en particulier du polystyrène sur un matériau support.

31. utilisation selon la revendication 30, caractérisée en ce que le matériau support est composé de béton, de briques, de béton cellulaire, de béton aggloméré (parpaing), de fibrociment, de maçonnerie ou d'enduit mural.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87
0,15 € TTC/mm

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03158 / IA
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 14074
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Nouvel agent promoteur d'adhérence sur une surface d'isolant thermique et en particulier sur une surface de polystyrène, et son utilisation dans le domaine de la construction et plus particulièrement dans les systèmes d'isolation thermique extérieure.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX France		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		HEDOUIN
Prénoms		Catherine
Adresse	Rue	1, rue des Jacinthes
	Code postal et ville	610121710 GOUVIEUX
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		JOUBERT
Prénoms		Daniel
Adresse	Rue	26 Hameau du Bois du Luddé
	Code postal et ville	610151010 VINEUIL SAINT-FIRMIN
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		REEB
Prénoms		Roland
Adresse	Rue	2, Allée des Pléiades
	Code postal et ville	171741110 GRESSY
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utiliser plusieurs formulaires. Indiquer en haut à droite la N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

OU (DES) DEMANDEUR(S)

ET/OU INVENTEUR(S)

ou par tout autre moyen électronique

Signature : _____

INPI - 11/2003

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR2004/003082

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0314074
Filing date: 01 December 2003 (01.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.